

CARACTERIZACIÓN ELECTROKINETICA Y TERMODINAMICA DE LA INTERFACE POLIPROPILENO / ÁCIDOS HÚMICOS

A. Ontiveros*, E. Giménez**, M. M. Ramos*** y M. Espinosa****

0.1. Resumen

El presente trabajo muestra resultados acerca del comportamiento de las propiedades eléctricas y de la energía libre superficial en los procesos de adsorción de ácidos húmicos (AH) y diferentes electrolitos sobre las fibras de polipropileno. El propósito de este trabajo es conocer las propiedades de la superficie del polipropileno (PP) y los cambios que éstas experimentan cuando las fibras están en contacto con diferentes concentraciones de ácido húmico, y diferentes cationes que son comunes en los suelos. Estos resultados son de gran interés para las aplicaciones del PP como geotextil.

Los resultados muestran que el potencial zeta del sistema PP/AH decrece con la concentración de AH en disolución. Este hecho puede ser atribuido a la presencia de grupos carboxílicos COO^- y hidroxifenólicos presentes en la molécula de AH. Por otro lado, el pH de las disoluciones de ácido húmico tiene gran efecto en el potencial electrocinético del PP, debido probablemente a la presencia de los grupos de AH adsorbidos sobre la superficie del polipropileno. El análisis de la energía libre superficial de los sistemas PP/AH/electrolitos nos lleva a la conclusión de que el polipropileno es un material monopolar. Los valores bajos de la componente electrón donante, γ^- , de la energía libre superficial nos llevan a la conclusión de que el material es fuertemente hidrófobo y que este carácter se incrementa con la adsorción de ácido húmico sobre las fibras.

Palabras clave: potencial zeta, ácido húmico, polipropileno, electrocinética

0.2. Summary: ELECTROKINETIC AND THERMODYNAMIC CHARACTERIZATION OF THE POLYPROPYLENE / HUMIC ACIDS INTERFACE

We present results about the electrokinetic properties and the behaviour of the surface free energy in the adsorption process of humic acid and different electrolytes onto polypropylene fibres. The aim of this investigation is to know the surface properties of polypropylene and the changes in these properties when these fibres are in contact with different concentrations of humic acid and different cations which are present in the ground for the application of the polypropylene fibres as geotextiles.

The negative zeta potential of the Polypropylene / humic acid system decreases with the concentration of humic acid in solution. This fact can be attributed to the presence of both carboxyl COO^- and phenolic hydroxyl groups in the macromolecule of humic acid. On the other hand, the pH of the humic acid solution greatly affects the electrokinetic potential of polypropylene fibres. The above groups of humic acid are responsible for the variation in the zeta potential of the polypropylene fibre with the pH of the liquid phase. The analysis of the surface free energy of the polypropylene/humic acid/electrolytes systems, leads to the conclusion that the polypropylene fibres it is presented as a monopolar material. The low values of the electron-donor component, γ^- , of the surface free energy in the adsorption processes of humic acid and different electrolyte lead to the conclusion that this material is strongly hydrophobic and this character is increased by the adsorption of the humic acid onto the fibre.

Key words: zeta potencial, humic acid, polypropylene, electrokinetic

* Alfonso Ontiveros Ortega, Profesor asociado a tiempo completo. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén

** E. Giménez Martín, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Departamento de Física, Universidad de Jaén

*** M.M. Ramos, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén

**** Manuel Espinosa Jiménez, Catedrático de Universidad, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén

0.2. Résumé: CARACTÉRISATION ÉLECTROKINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'INTERFACE POLYPROPYLENE/ACIDES HUMIQUES

Le présent travail montre des résultats sur le comportement des propriétés électriques et de l'énergie libre superficielle dans les processus d'adsorption d'acides humiques (AC) et différents électrolytes sur les fibres de polypropylène. Le but de ce travail est de connaître les propriétés de la

surface du polypropylène (PP) et les changements que celles-ci expérimentent quand les fibres sont en contact avec de différentes concentrations d'acide humique et de différents cations qui sont communs dans les sols. Ces résultats sont de grand intérêt pour les applications du PP comme géotextile

Les résultats montrent que le potentiel zéta du système PP/AH diminue avec la concentration d'AH en dissolution. Ce fait peut être attribué à la présence de groupes carboxyliques COO⁻ et hydroxylphenoliques présents dans la molécule d'AH. D'autre part, le pH des dissolutions d'acide humique a un grand effet dans le potentiel électrocinétique du PP, dû probablement à la présence des groupes d'AH adsorbés sur la surface du polypropylène. L'analyse de l'énergie libre superficielle des systèmes PP/AH/électrolytes nous apporte à la conclusion que le polypropylène est un matériel monopolaire. Les valeurs basses de la composante électron donneuse, de l'énergie libre superficielle nous apportent à la conclusion que le matériel est hydrophobe de façon forte et que ce caractère est augmenté avec l'adsorption d'acide humique sur les fibres.

Mots clé: zéta (potentiel), acide humique, polypropylène, électrocinétique

1. INTRODUCCIÓN

El polipropileno es un polímero termoplástico de alto peso molecular, que se obtiene mediante un proceso de polimerización a partir del propileno, se caracteriza por su gran resistencia a tensiones y su resistencia al ataque químico tanto en medio ácido como alcalino. Estas propiedades lo hacen muy interesante para la industria textil, puesto que una vez hilado permite la fabricación de tejidos de múltiples aplicaciones industriales como la automoción o tecnológicas como sustrato para enraizamiento en cultivos hidropónicos.

En este trabajo nuestros estudios se han focalizado en la caracterización electrocinética y termodinámica del polímero, para optimizar su uso como geotextil. Un geotextil es un material textil plano, con una gran permeabilidad y una apreciable deformabilidad. Está compuesto de fibras polimerizadas termoplásticas y diseñadas especialmente para aplicaciones geotécnicas.

Estas aplicaciones están basadas principalmente en su capacidad de filtrado, permitiendo el paso de agua a su través y reteniendo los sólidos finos¹⁾. Su alta resistencia a la perforación debido a su espesor hace que este tejido sea también usado como geomembranas.

Todas las propiedades que caracterizan al geotextil son mermadas e incluso anuladas

debido a los fenómenos de adhesión de partículas coloidales, arcillas limos...etc, sobre el geotextil.

Los fenómenos de adhesión de partículas coloidales en suspensión acuosa sobre distintos sustratos depende por un lado de las fuerzas hidrodinámicas que gobiernan el transporte convectivo que aproxima las partículas al sustrato, y por otro, de la fuerzas interfaciales de corto alcance, responsables de la fijación de las partículas al sustrato²⁾.

Son estas últimas las que dependen de las propiedades eléctricas y termodinámicas de las superficies, y es por ello, que cualquier interpretación de estos fenómenos de adsorción o adhesión exige una caracterización y análisis de las superficies que entran en juego.

Estas fuerzas interfaciales son contempladas en la teoría DLVO que engloba la fuerza atractiva de van der Waals y la interacción electrostática. Sin embargo, es sabido que las fuerzas entre superficies hidrófilas (repulsivas) o hidrófobas (atractivas) no son completamente explicadas por esta teoría³⁻⁶⁾. Se hace necesario investigar que otro tipo de fuerzas pueden ser las responsables de los fenómenos observados. En este sentido en los últimos años se han introducido una componente más a las ya consideradas por la teoría clásica DLVO, la llamada Interacción polar o Ácido-base que incluye interacciones por puentes de hidrogeno, estructurales...etc. A esta nueva teoría propuesta por van Oss y col. se la conoce como teoría DLVO extendida⁵⁾. Esta nueva interacción polar actúa a cortas distancias, y puede ser más intensa que las interacciones contempladas en la teoría DLVO clásica, es por ello, por lo que en fenómenos de adhesión y adsorción es importante tenerlas en cuenta.

Una explicación de la naturaleza de estas fuerzas es la propuesta por van Oss, Good y sus colaboradores⁴⁾. De acuerdo con van Oss y sus colaboradores²⁻⁶⁾. La energía total de interacción entre partículas coloidales o entre estas y un sustrato en medio acuoso es suma de tres contribuciones; la electrostática (función del potencial zeta), provocada por la existencia de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas y el sustrato; la interacción electrodinámica (función de la componente LW de la energía libre superficial) y las fuerzas de solvatación (función de la componente electrón donante y electrón aceptor en el sentido de Lewis de la energía libre superficial).

Hasta ahora, nuestro grupo ha estudiado las propiedades superficiales de varios tipos de fibras, analizándolas y modificándolas para optimizar las condiciones de titado⁶⁻¹⁰⁾. En el caso que nos ocupa, el esfuerzo se ha dirigido en analizar las propiedades de las fibras de polipropileno, y ver como estas se modifican en presencia de varias concentraciones de ácidos húmicos y distintos cationes que son comunes en el suelo.

El objeto es determinar cuales son las condiciones optimas en las cuales el polipropileno,

utilizado como geotextil, se presenta como un sustrato inerte frente a la adhesión de partículas coloidales que merman las características de filtrado que caracterizan este material.

Si hacemos una revisión bibliográfica vemos que aún siendo el polipropileno un material plástico de múltiples usos, son pocos los trabajos realizados en la dirección de conocer cuales son las propiedades superficiales de este material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

El material utilizado es polipropileno isostático de una pureza del 100% suministrado por GEA 21, y manufacturado por Geotexan, Huelva (España).

Las propiedades físicas de las fibras suministradas por el fabricante son:

Tipo	Tenacidad (50cN/tex)	Longitud (mm)	Espesor (dtex)	Punto de Fusión (°C)	Tensión de rotura (MPa)
polipropileno	50	60	4.4	160 °C	600

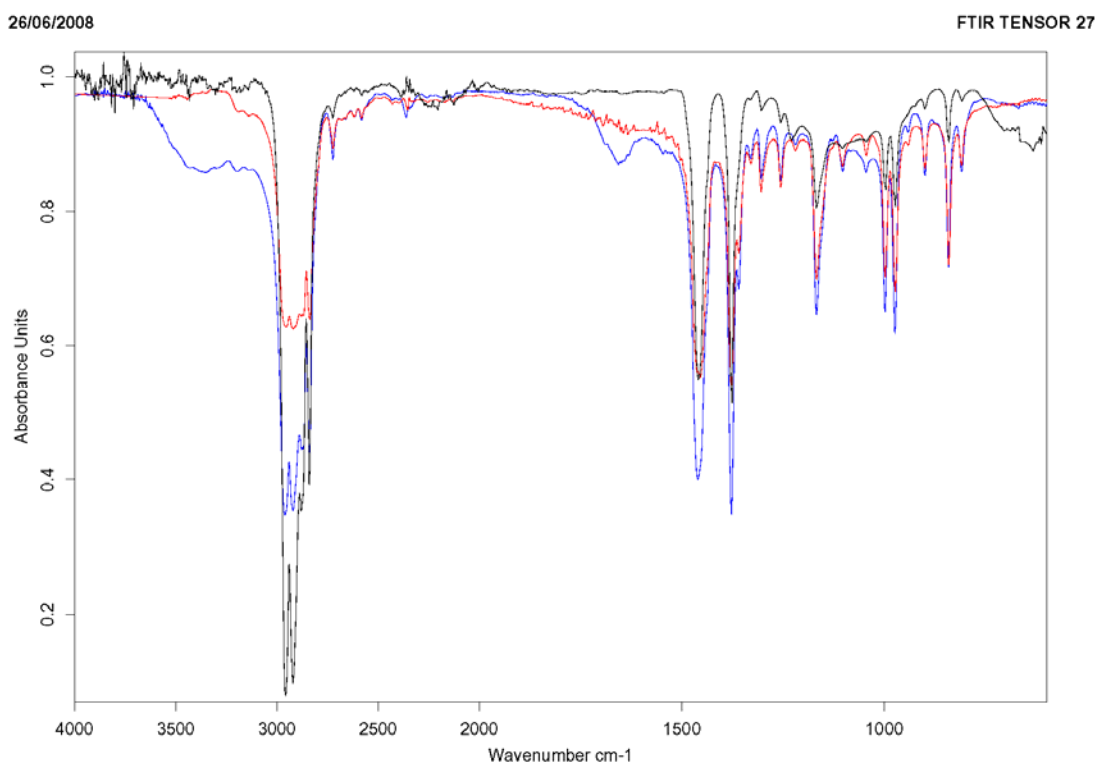


FIGURA 1: Espectro de infrarrojos para el PP comercial (pick 2960, absorbance 0.1), y el usado en nuestro estudio, PP en pastillas (pick 2960 absorbance 0.35) y en forma de fibra (pick 2960 absorbance 0.6).

Antes de su uso para los experimentos, las fibras son lavadas con agua desionizada a una temperatura de 70 °C. El proceso se ha repetido hasta que la conductividad del sobrenadante es estable. La figura 1 muestra la comparación entre el patrón del espectro de infrarrojos (pick 2960, absorbance 0.1) y el Espectro del PP suministrado por geotexan, y utilizado en nuestro estudio, en forma de pastillas (pick 2960 absorbance 0.35) y en forma de fibra (pick 2960 absorbance 0.6). Se pueden observar algunas diferencias en la región comprendida

entre 3000 y 3500 cm^{-1} que indica la existencia de grupos hidroxilos en su superficie.

Las disoluciones de AH se han preparado disolviendo sodium humate suministrado por Sigma-Aldrich (Alemania) en agua de calidad Milli-Q y posteriormente se ha ajustado el valor de pH requerido. Los electrolitos usados son de calidad analítica y suministrados por Merck.

El control del pH de las disoluciones se ha realizado mediante dispositivo digital, pH-meter Radiometer model PHM 62 (Dinamarca).

2.2. Métodos de trabajo

2.2.1. Adsorción de ácidos húmicos sobre las fibras de PP

La cantidad de ácidos húmicos adsorbidos sobre PP a diferentes temperaturas fue estimada midiendo las diferencias entre la final e inicial concentración de AH en disolución después de que se hubiera alcanzado el equilibrio. Las temperaturas a las cuales se han realizado los experimentos de adsorción han sido: 293 K y 323 K. Las cantidades adsorbidas se determinaron con un espectrofotómetro Hitachi (U-2000 model) a una longitud de onda de 400 nm.

2.2.2. Determinación del potencial zeta

Las medidas electrocinéticas se han realizado mediante un medidor de potencial de flujo (EKA, Anton Paar). Para determinar el potencial de los diferentes sistemas analizados hemos utilizado un tabique poroso compuesto por 1g de fibra de PP. Para los tratamientos, el PP fue acondicionado durante 24 h en 500 cc de disolución de AH o electrolitos en las condiciones requeridas para los experimentos. Para la caracterización eléctrica, hemos calculado el potencial zeta, ζ , a partir de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (método de Fairbrother y Mastin) usando la expresión:

$$\zeta = \eta C \Delta\Phi_S / \varepsilon R \Delta P \quad (1)$$

donde C es la constante de la cedula, R es la resistencia eléctrica del tabique poroso, ε y η es la constante dieléctrica y la viscosidad respectivamente; y $\Delta\Phi_S$ es el potencial de flujo generado tras aplicar una presión ΔP .

2.2.3. Determinación de las componentes de la energía libre superficial

La energía libre superficial del ácido húmico se ha determinado usando medidas de ángulos de contacto de tres líquidos (diiodometano, agua, y formamida) cuyas componentes de la tensión superficial son conocidas sobre la superficie lisa de AH. La superficie de medida ha de ser termodinámicamente estable, para obtenerla se han utilizado dos métodos. Uno consiste en la fabricación mediante una prensa de un comprimido, la otra consiste en depositar sobre un porta muestras de microscopio una suspensión concentrada, 5% w/v, con el objeto de conseguir una capa lo suficientemente gruesa de AH para que las medidas de ángulos de contacto no se vean falseadas por el soporte de vidrio.

Para determinar las componentes de la energía libre superficial de PP en sus diferentes tratamientos, se han utilizado pastillas de PP, que previamente se precontactaron con las distintas

disoluciones en las condiciones requeridas. Las pastillas fueron manufacturadas en un molde cerámico y a una temperatura de 200°C. Las pastillas se sumergieron en las suspensiones de AH y electrolitos durante 24 h, después se enjuagaron en agua destilada y se secaron. Los ángulos de contacto se midieron con un goniómetro, Ramé-Hart 100-07-00 (USA).

De acuerdo con la teoría de van Oss, Chaudhury, and Good (VOCG)¹⁴⁻¹⁶, la energía libre superficial, γ_i , de un material i puede ser expresada como suma de dos contribuciones, una apolar o Lifshitz-van der Waals (LW) y la otra polar o ácido-base (AB), así:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (2)$$

Donde γ_i^{AB} puede ser expresada como suma de dos componentes, el termino electrón-donante (γ_i^-) y el electron-aceptor (γ_i^+):

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3)$$

Según la aproximación VOVG es posible relacionar el carácter hidrófobo o hidrófilo de una superficie con el valor de las componentes de la energía libre superficial. Ya que el balance energético que entra en juego en la formación de la interfase sólido (fase S) líquido (fase L) viene dada por:

$$\begin{aligned} \Delta G_{SLS}^{TOT} &= \Delta G_{SLS}^{LW} + \Delta G_{SLS}^{AB} \\ \Delta G_{SLS}^{LW} &= -2\left(\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_L^{LW}}\right)^2 \\ \Delta G_{SLS}^{AB} &= -4\left(\sqrt{\gamma_S^- \gamma_S^+} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} - \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

Así, un material puede ser considerado hidrofílico cuando $\Delta G_{SLS}^{TOT} > 0$ (repulsión hidrofílica) y hidrofóbica si $\Delta G_{SLS}^{TOT} < 0$ (atracción hidrofóbica).

Las componentes de la energía libre superficial de un material sólido (γ_S^{LW} , γ_S^+ , γ_S^-) pueden ser calculadas mediante dos técnicas, penetración de líquidos en capa fina, y la medida de ángulos de contacto. En el caso que nos ocupa, la técnica utilizada ha sido las medidas de ángulos de contacto (θ). La técnica consiste en depositar gotas, de tres líquidos de componentes conocidas, en una superficie termodinámicamente estable del sólido problema y resolver la ecuación de Young.

$$2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Siguiendo el procedimiento descrito en [17], donde las componentes (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-) de la tensión de los líquidos usados (agua, formamida, y diiodometano) han sido tomadas de la referencia [16].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Experimentos de adsorción

Para los experimentos de adsorción se acondicionó, 0,1g de fibras de PP con 20ml de disolución en las condiciones de pH y concentración de AH objeto de estudio con una fuerza iónica constante de 10^{-3} de NaCl. El pH del medio se fijó en 5, coincidiendo con las

condiciones óptimas de adhesión según se podía deducir de los resultados obtenidos de potencial zeta. Las temperaturas estudiadas fueron: 293, 303 y 313 K. La cantidad de AH adsorbida sobre la fibra a distintas temperaturas fue estimada comparando las concentraciones inicial y final (después de que se alcanzara el equilibrio en el proceso de adsorción) de las disoluciones mediante espectrofotometría.

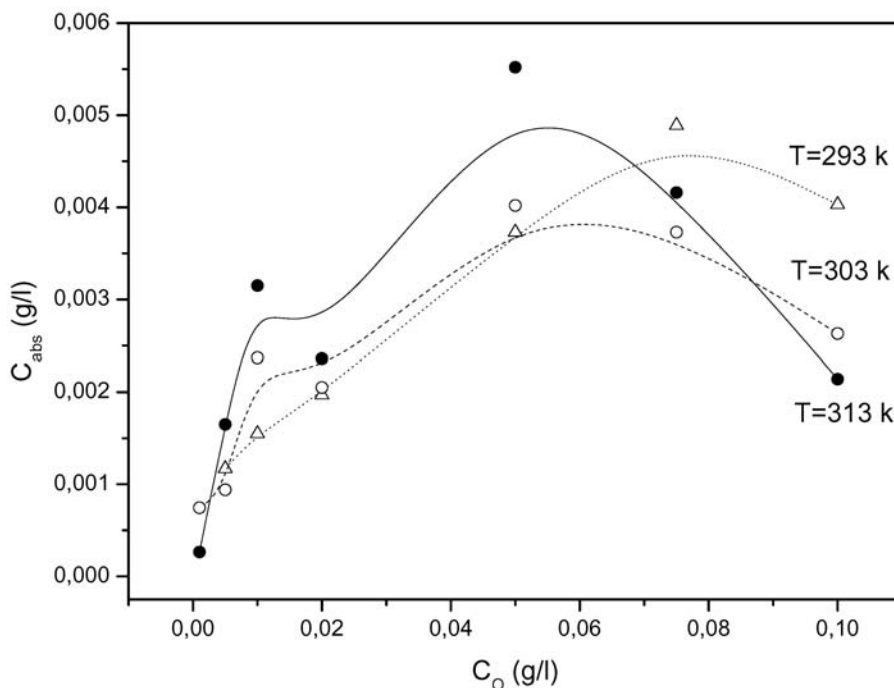


FIGURA 2: Cantidad de ácido húmico adsorbida sobre las fibras de PP en función de la concentración inicial de AH en la fase líquida con una fuerza iónica de 0.001 M de NaCl.

Los resultados se muestran en la figura 2. En el gráfico se puede observar el rápido incremento de la cantidad de AH adsorbida sobre la fibra conforme aumentamos la concentración inicial de AH en disolución. Este comportamiento es debido probablemente a la atracción hidrofóbica entre las cadenas de AH y las fibras de polipropileno. El fenómeno es más efectivo cuando la temperatura es alta, sin embargo, este comportamiento es el inverso cuando la concentración es superior a un cierto valor de T. Este valor corresponde a la temperatura a la cual se satura la fibra, en esta situación la agitación térmica despega las moléculas de AH siendo este efecto, una vez recubierta la fibra, más importante cuanto mayor es la temperatura.

Con el objeto de comprobar esta hipótesis, hemos calculado la concentración micelar crítica de las disoluciones (CMC) de ácido húmico mediante medidas conductimétricas. Los resultados muestran que la cmc se encuentra en torno a

0,05g/l. Estos resultados nos hace pensar que para concentraciones próximas y superiores a esta concentración son dos los fenómenos que se han de considerar como responsables de la disminución de concentración en las disoluciones de partida: los fenómenos de adsorción y de homocoagulación.

3.2. Medidas electrocinéticas

La figura 3 muestra las medidas de potencial zeta de las fibras de PP en función de concentraciones crecientes de ácido húmico, para distintos valores de pH. En general podemos decir que el potencial zeta del sistema incrementa su valor negativo con el aumento de la concentración de AH en la disolución.

Este comportamiento es más importante cuando el pH del medio es 5. En este caso el potencial zeta pasa de -13.5 para 10^{-4} g/l hasta 38 mV para 0.01 g/l de HA en disolución.

El decaimiento del potencial zeta del sistema Polietileno/ácido húmico es prácticamente lineal en el rango de concentraciones de AH estudiado. Es el momento de recordar que la única carga posible para el polipropileno es la negativa debida a la

ionización de los grupos carboxílicos presentes en la molécula de AH (los otros grupos químicos que forman parte de la molécula de AH, fenólicos, alcohólicos, ciano, grupos éster, se ionizan débilmente)¹¹⁾.

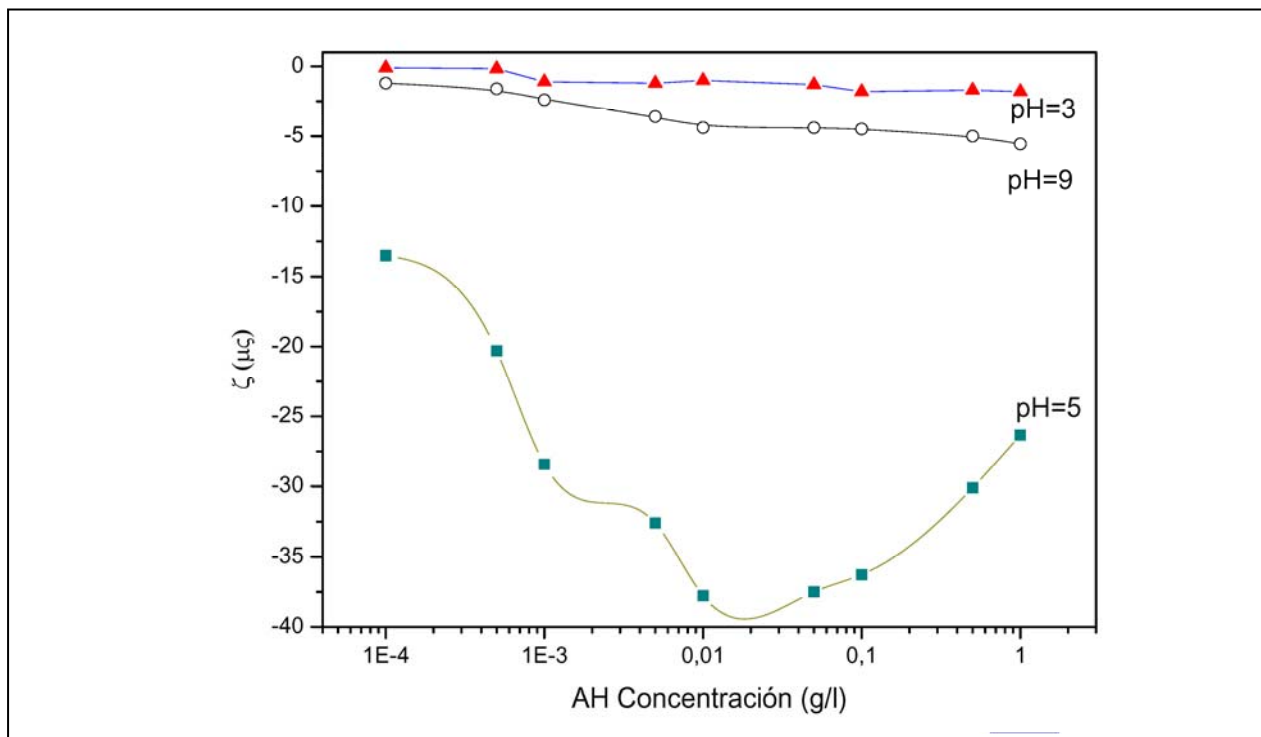


FIGURA 3: Dependencia del potencial zeta del polipropileno en función de la concentración de AH en (g/l) en la fase líquida.

La figura 4 muestra el potencial zeta del PP para distintos valores de pH, los resultados muestran, que el proceso de adsorción del AH sobre el PP depende de forma importante, del pH del medio, aumentando (en valor absoluto) el valor del potencial zeta con el pH. Este efecto se puede atribuir a la reactividad de los grupos funcionales del AH a estos valores de pH. Estos grupos han sido determinados mediante espectroscopia infrarroja¹⁴⁾, y son predominantemente grupos que contienen oxígeno, tales como grupos carboxílicos y hidroxifenólicos.

La figura 4 muestra el potencial zeta de las fibras de PP, después de haber sido precontactadas con disoluciones de AH (0,1 g/l) a distintos pHs, y a una fuerza iónica constante de 10^{-3} M de NaCl. En esta figura se puede observar que el pH de la disolución tiene una gran influencia en las propiedades electrocinéticas del PP, en el

proceso de adsorción de AH. Así, observamos un fuerte incremento de su valor negativo entre -2.5 mV hasta -27.5 mV en el rango de pH entre 2 a 5. Este efecto se puede atribuir a la adsorción de grupos COO^- , cargados negativamente, sobre la superficie de las fibras de polipropileno. Estos grupos funcionales son predominantemente grupos que contienen oxígeno, tales como grupos carboxílicos y hidroxifenólicos¹⁴⁾, que se encuentran ionizados para estos valores de pH. Por otro lado, en el rango de pH comprendido entre 6 y 9, se observa un fuerte decrecimiento del carácter negativo de la fibra, hecho que atribuimos a la adsorción de iones Na^+ en las cadenas del PP. Finalmente los fenómenos observados para los valores de pH más elevados, son debidos probablemente a la ionización de los grupos hidroxifenólicos del ácido húmico.

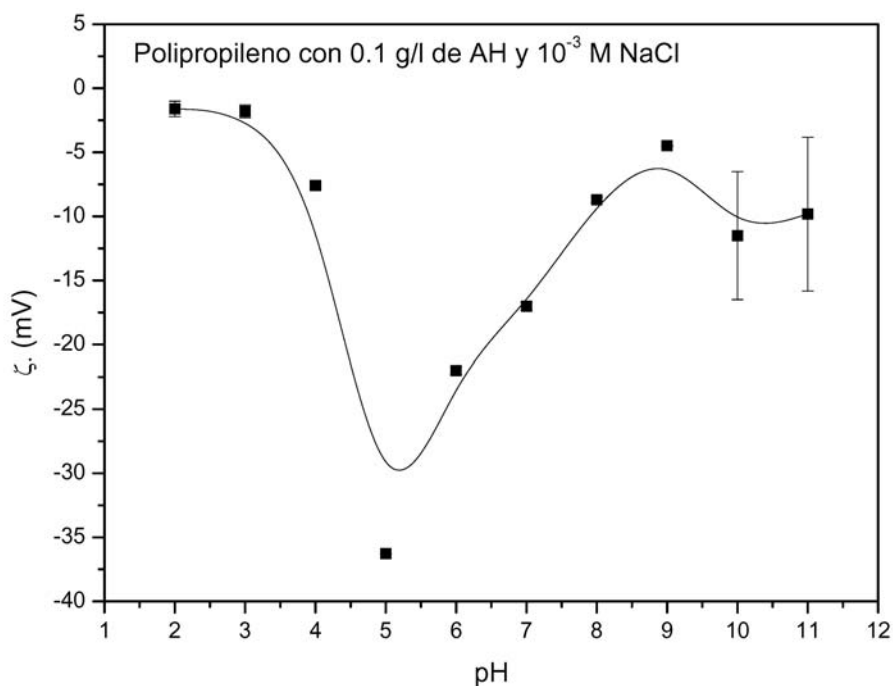


FIGURA 4: Dependencia del potencial zeta de las fibras de PP con el pH para un concentración fija de AH de 0.1 g/l y una fuerza iónica de 0.001 M de NaCl

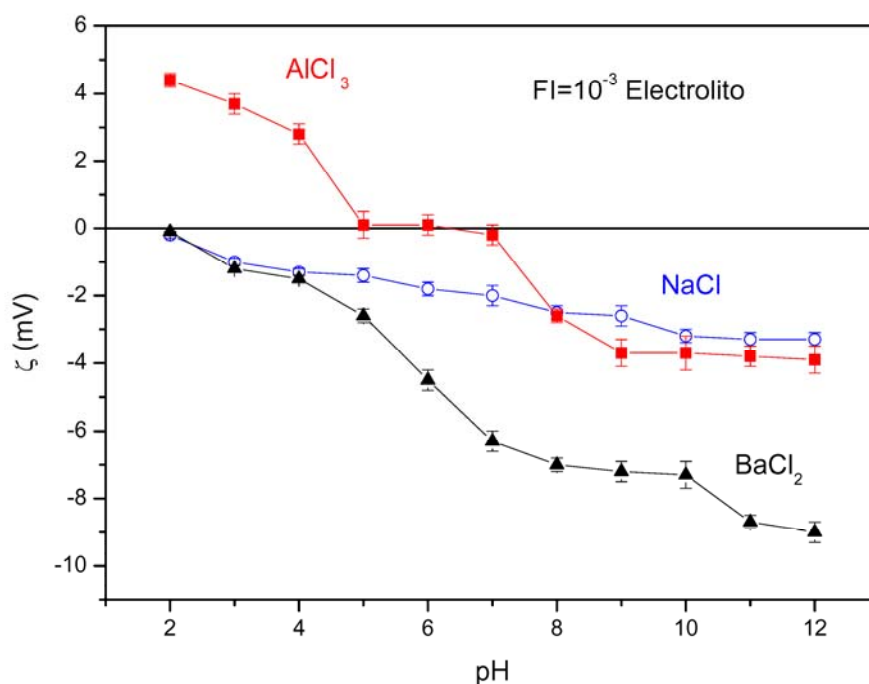


FIGURA 5: Potencial zeta del polipropileno en función de diferentes electrolitos en concentraciones de 10^{-3} M

En la figura 5 mostramos el comportamiento electrocinético de las fibras de PP en el proceso de adsorción de diferentes electrolitos. En todos los casos, las disoluciones de partida han tenido una concentración inicial de 10^{-3} M de la sal objeto de estudio. Los cationes elegidos

son de los más comunes en los suelos, lo que hace interesante el conocimiento del efecto de estos en la superficie del PP, cuando se usa como geotextil. En el caso de NaCl el potencial zeta del sistema PP/NaCl va desde prácticamente cero para pH=2 hasta -3.5 mV para pH =12 lo que evidencia el poco

efecto que el sodio tiene en el potencial zeta del PP. El pequeño efecto puede ser atribuido a la adsorción de iones Cl^- en la superficie de la fibra. Un efecto parecido es el observado cuando la sal es BaCl_2 , pero algo más pronunciado por tratarse de una sal divalente, decrecimiento zeta hasta -9.0 mV para $\text{pH}=12$. En el caso del AlCl_3 , la adsorción específica de los cationes Al^{+++} sobre las fibras de polipropileno, provoca que el potencial zeta del sistema PP/ AlCl_3 cambie el signo, incrementándose hasta $+5.0$ mV. Para valores de pHs (8-12), los procesos de hidrólisis favorecen la formación de iones complejos que hacen que los valores de potencial zeta tornen negativos.

Este resultado es de gran importancia puesto que dependiendo del pH los suelos ricos en Al^{+++} , presentaran al polipropileno positivo o

negativo, con las implicaciones que esto tiene en los fenómenos de adhesión de partículas coloidales, y por ende, en las propiedades de filtrado del geotextil.

3.3. Energía libre superficial

Como anteriormente hemos dicho, para el cálculo de la energía libre superficial del polipropileno en las distintas condiciones estudiadas hemos utilizado la técnica de medida de ángulos de contacto. En la tabla 1 se muestran los ángulos de contacto obtenidos y posteriormente usados en el cálculo de las componentes de la energía libre superficial.

TABLA 1

Ángulos de contacto obtenidos para el polipropileno, el ácido húmico, y los distintos tratamientos del PP estudiados en este trabajo.

	θ Agua	θ Formamida	θ Diodometano
Polipropileno	80 ± 2	71 ± 2	52 ± 4
HA	70 ± 1	50 ± 1	35 ± 2
P + HA	75 ± 1	67 ± 1	54 ± 1
P + NaCl	82 ± 2	79 ± 1	52 ± 2
P + BaCl_2	84 ± 3	75 ± 1	56 ± 2
P + AlCl_3	90 ± 1	75 ± 1	52 ± 2

Usando los datos anteriores se han calculado las componentes de la energía libre superficial del PP usando la expresión (5). Los

resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 2

Componentes de la energía libre superficial (γ^{LW} , γ^+ y γ^-) de los sistemas estudiados.

	γ^{LW} mJ/m ²	γ^+ mJ/m ²	γ^- mJ/m ²	γ^{TOT} mJ/m ²
Polipropileno	33 ± 2	0.2 ± 0.2	13 ± 1	37 ± 3
HA	42 ± 1	0.1 ± 0.2	11.2 ± 0.5	44.3 ± 1
P + HA	32.0 ± 0.1	0.02 ± 0.0	16.0 ± 0.4	33.3 ± 0.6
P + NaCl	33 ± 1	1.4 ± 0.1	17 ± 1	43 ± 2
P + BaCl_2	31 ± 1	0.2 ± 0.1	11 ± 2	34 ± 2
P + AlCl_3	33.1 ± 0.1	0.20 ± 0.01	5.6 ± 0.3	35 ± 1

La tabla 2 muestra los diferentes valores de las componentes de la energía libre superficial,

γ^{LW} , γ^+ y γ^- , de los sistemas estudiados. La componente Lifshitz-van der Waals γ^{LW} , es

prácticamente constante para todos los sistemas estudiados. El valor de esta componente, 32.0, es debido a la presencia de las cadenas macromoleculares $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$ en las fibras de polipropileno. La componente electrón aceptadora γ^+ , es muy baja, lo que nos hace pensar que el polipropileno es un material monopolar de carácter electrón donante, y que los tratamientos realizados no ha sido capaces de modificar este carácter.

Por otro lado, la componente electrón-donante, γ^- , si que ha experimentado cambios dependiendo de los distintos tratamientos hechos a las fibras de PP. En la tabla 2 se observa que la

componente γ^- para el PP sin tratar es 20 mJ/m^2 . De acuerdo con la aproximación de van Oss, este valor, junto con el carácter monopolar, indica que el polipropileno es un material hidrófobo ($\gamma^- < 28.3 \text{ mJ/m}^2$, $\gamma^+ = 0$)^{10-13,15}. El hecho de que la superficie del polipropileno se presente como hidrófoba es debido probablemente a la presencia de las cadenas $\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$, que confieren a PP este carácter. Una forma de comprobar este carácter, es evaluar la energía puesta en juego en el proceso de formación de la interfase sólido-líquido-sólido, ΔG_{SLS} .

TABLA 3

Eliminación de la energía de interacción (ΔG_{SLS}) entre las partículas de PP, usando la aproximación VOGG ref.10. Los valores se han obtenido utilizando la ecuación (5)

	$\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{LW}}$ mJ/m^2	$\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{AB}}$ mJ/m^2	$\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{TOT}}$ mJ/m^2
Polipropileno	-2.6 ± 0.01	-11.0 ± 0.1	-13.7 ± 0.2
HA	-7.1 ± 0.2	-11.4 ± 0.2	-18.5 ± 0.4
P + HA	-2.23 ± 0.1	-8.9 ± 0.1	-21.6 ± 0.2
P + NaCl	-2.62 ± 0.1	-18.9 ± 0.1	-13.7 ± 0.2
P + BaCl_2	-1.87 ± 0.1	-11.8 ± 0.1	-16.7 ± 0.2
P + AlCl_3	-2.6 ± 0.1	-14.1 ± 0.1	-18.47 ± 0.2

En todos los casos el material muestra una naturaleza hidrófoba, $\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{TOT}} < 0$. Este carácter aumenta en intensidad cuando el ácido húmico esta presente y es adsorbido sobre la superficie del PP. Cuando esto ocurre, la fibra se torna más hidrofóbica (15.5 mJ/m^2 , Tabla 2; ó $\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{TOT}} = -21.6 \text{ mJ/m}^2$, tabla 3) debido a la presencia de grupos carboxílicos COO^- y hidroxifenólicos en la superficie del polipropileno. Este hecho hace que el polipropileno se presente como un material óptimo para usarlo como geotextil en suelos neutros (adsorción de AH óptima) ricos en material orgánica.

Por otro lado, las tablas 2 y 3 muestran también el efecto que los diferentes electrolitos (NaCl , BaCl_2 , AlCl_3) tienen sobre la energía libre superficial. Los resultados muestran que los cationes favorecen esta hidrofobicidad tanto más cuanto mayor es su valencia, así, la componente γ^- cambia entre 17.0 mJ/m^2 para NaCl , hasta 5.3 mJ/m^2 para AlCl_3 (Tabla 2).

$\Delta G_{\text{SLS}}^{\text{TOT}} = -13.7$ para Na^+ a -18.47 para Al^{3+} (Tabla 3). El incremento de la hidrofobicidad es debido a la adsorción de los cationes que neutralizan el carácter electrón donante de la superficie del polipropileno.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

4.1. El potencial zeta de las fibras de polipropileno incrementa su valor negativo cuando la concentración de ácidos húmicos aumenta en disolución

4.2. El pH de la fase líquida es determinante en el potencial zeta de las fibras de polipropileno. Los grupos carboxílicos COO^- y los hidroxifenólicos de la macromolécula de ácidos húmicos, son las responsables del cambio de potencial zeta que experimenta la fibra.

4.3. Las propiedades electrocinéticas del polipropileno indican que este material se presenta óptimo para su uso como geotextil cuando se utiliza en suelos neutros y rico en sustancias húmicas, ya que en este caso el material es negativo, o sea de igual signo que los silicatos, de forma que la adhesión de partículas coloidales esta desfavorecida.

4.4. Del análisis de la energía libre superficial, se deduce que el PP tiene naturaleza electrón donante, es un material hidrófobo, y este carácter se ve favorecido cuando esta en disoluciones acuosas de ácidos húmicos. Del efecto de los electrolitos podemos decir que hacen que decrezca el carácter electrón donante de PP tanto más cuanto mayor es la valencia del catión utilizado.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. E. Román Corzo, Geotexan dossier geotextiles, GEA 21, pág. 3, Huelva (2006).
2. A. Ontiveros, J.D.G. Durán, A.V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero and E. Chibowski. *J. Adhesión Sci. Technol.*, 10(9), 847-868, (1996).
3. J.S. Laskowski and R. J. Pugh, *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, J.S. Laskowski and J. Ralston (Eds), p, 115, Elsevier, Amsterdam (1992).
4. C.J. van Oss, M. K. Chaudhury and R.J. Good. *Chem. Rev.* 88, 927 (1988).
5. J. Skvarla and S. Kmt, *Int. J. Miner Process.* 32, 111, (1991).
6. M. Espinosa-Jiménez, R. Padilla-Weigand, A. Ontiveros-Ortega, M.M. Ramos-Tejada, and R. Pera-Carpio, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 265, 227 (2003).
7. M. Espinosa-Jiménez, R. Padilla-Weigand, A. Ontiveros-Ortega, R. Pera-Carpio and E. Chibowski, *J. Adhesión Sci. Technol.*, 16(3) 285 (2002).
8. M. Espinosa-Jiménez, R. Padilla-Weigand, A. Ontiveros-Ortega, R. Pera-Carpio, M.M. Ramos-Tejada and E. Chibowski, *J. Adhesión Sci. Technol.*, 16(3) 303 (2002).
9. E. Giménez-Martín and M. Espinosa-Jiménez, *Colloids and Surfaces A*, 270-271, 93 (2005).
10. M. Espinosa-Jiménez, A. Ontiveros-Ortega, R. Pera-Carpio and E. Giménez-Martín, "Interfacial Chemistry of Fabric Surfaces", *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, Inc., New York (USA), Vol. 2, 2770 (2002).
11. M.M. Ramos-Tejada, A. Ontiveros-Ortega, R. del Carmen Plaza, A.V. Delgado-Mora, and J.D.G. Durán, *Rheol. Acta*, 42 148 (2003).
12. J.D.G. Durán, A. Khaldoun, M. Larbi-Kerkeb, M.M. ramos-Tejada, and F. González-Caballero, *Clays and Clay Minerals*, 51, 65 (2003).
13. M.M. Ramos-Tejada, A. Ontiveros-Ortega, J.L. Viota and J.D.G. Durán, *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 85 (2003).
14. C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, *J. Chromatogr.* 391, 53 (1987).
15. C.J. van Oss, R.J. Good, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 26(8), 1183 (1989).
16. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, Inc., New York (USA) (1994).
17. Ontiveros, A., Duran, J.D., Gonzalez-Caballero, F., and Chibowski, E., *J. Adhesión Sci. Technol.* 10, 999 (1996).
18. E. Chibowski, L. Holysz, *Langmuir* 8, 710 (1992).
19. D. Rossler, K. Franke, R. Suss, E. Becker, H. Kupsch, *Radiochimica Acta*, 88 (2) 95 (2000).
20. E. Chibowski, M. Espinosa-Jiménez, A. Ontiveros-Ortega and E. Giménez-Martín, *Langmuir*, 14, 5237 (1998).